

**PRODUCTION OF C2 HYDROCARBON AND DEVICE THEREFOR**

Patent Number: JP2078636  
Publication date: 1990-03-19  
Inventor(s): FUJIMOTO KAORU; others: 01  
Applicant(s): TOKYO GAS CO LTD  
Requested Patent: JP2078636  
Application Number: JP19880227495 19880913  
Priority Number(s):  
IPC Classification: C07C9/06; B01J23/14; B01J35/04; B01J35/10; C07C2/84; C07C11/04  
EC Classification:  
Equivalents: JP2073552C, JP7103048B

---

**Abstract**

---

**PURPOSE:** To obtain the title compound in high selectivity by circulating methane to one of divided zones separated by a porous material coated with magnesia carrying lead oxide and an oxygen gas to the other and carrying out oxidation coupling reaction.

**CONSTITUTION:** A porous material (e.g., alumina or silica) having 5-5,000nm, preferably 10-1,000nm average pore diameter is coated with a saturated aqueous solution of magnesium nitrate in a concentration hardly to leak a reaction gas, calcined with air at 600 deg.C to form a coating film 11 of magnesium oxide, an aqueous solution of lead nitrate is applied to the coating film and the coated material is similarly sintered to form a lead oxide coating 12 to give a substrate 1 coated with the catalyst. The substrate 1 is inserted into a quartz tube 2, methane is circulated from a methane inlet 4 to a methane feed zone 8, an oxygen gas is sent from an oxygen inlet 5 to an inner side 9 of the substrate 1 and oxidation coupling reaction of methane is carried out at 600-900 deg.C with oxygen anion of lead oxide lattice permeated from the oxygen side through the catalyst to the methane side to give C2 hydrocarbon.

---

Data supplied from the esp@cenet database - I2

## ⑫ 公開特許公報(A)

平2-78636

⑤Int. Cl.<sup>5</sup> 識別記号 庁内整理番号 ⑬公開 平成2年(1990)3月19日  
C 07 C 9/06 7537-4H  
B 01 J 23/14 Z 8017-4G  
35/04 A 8017-4G  
35/10 3 0 1 G 8017-4G  
C 07 C 2/84 7537-4H  
11/04 7537-4H  
// C 07 B 61/00 3 0 0  
審査請求 未請求 請求項の数 7 (全6頁)

⑭発明の名称 c:炭化水素の製造方法およびその装置

⑮特 願 昭63-227495

⑯出 願 昭63(1988)9月13日

特許法第30条第1項適用 昭和63年3月14日、社団法人日本化学会発行の「日本化学会第56春季年会  
1988年講演予稿集Ⅰ」に発表

⑰発明者 藤 元 薫 東京都品川区南大井6-18-1-1031  
⑱発明者 冨 永 博 夫 千葉県松戸市小金444-53 北小金ハイツA-101  
⑲出願人 東京瓦斯株式会社 東京都港区海岸1丁目5番20号  
⑳代理人 弁理士 片桐 光治

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

C:炭化水素の製造方法およびその装置

## 2. 特許請求の範囲

1. 多孔質体よりなる支持体を介して一方にメタンまたはメタン含有ガスを流通させ、他方に酸素ガスまたは酸素含有ガスを流通させるに際して、該多孔質体を介して、両ガスが相互に透過しなくなるまで該多孔質体をマグネシア担持酸化鉛触媒で被覆した状態で、該両ガスをそれぞれ流通させつつ、酸素側から該触媒を透過してメタン側に供給される酸化鉛格子酸素アニオンによって、メタンの酸化カップリング反応を行なわせることを特徴とするC:炭化水素の製造方法。

2. 該多孔質体が平均細孔径5~5000nmおよび膜厚0.1~10nmを有する請求項1記載のC:炭化水素の製造方法。

3. 該支持体が多孔質管であって、該管の内側および外側の何れかに該両ガスのいずれか一方をそれぞれ流通させる請求項1記載のC:炭化水素

の製造方法。

4. 該メタンの酸化カップリング反応が600~900℃の温度で行なわれる請求項1記載のC:炭化水素の製造方法。

5. メタンの酸化カップリング反応によりC:炭化水素を製造するための装置であって、酸素または酸素含有ガス供給域、メタンまたはメタン含有ガス供給域、多孔質体よりなる支持体、およびマグネシア担持酸化鉛触媒よりなり、両ガスが相互に透過しなくなるまで該多孔質体が該触媒で被覆されており、該両ガス供給域が該触媒被覆多孔質体を介して分離されていることを特徴とする上記C:炭化水素の製造装置。

6. 該多孔質体が平均細孔径5~5000nmおよび膜厚0.1~10nmを有する請求項5記載のC:炭化水素の製造装置。

7. 該支持体が多孔質管であって、該管の内側および外側の何れかに両ガスのいずれか一方をそれぞれ流通させる請求項5記載のC:炭化水素の製造装置。

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明はメタンの酸化カップリング反応によるC<sub>2</sub>炭化水素の製造方法およびその装置に関する。  
(従来の技術)

従来、メタンの酸化カップリング反応により、メタンより直接C<sub>2</sub>化合物すなわちエタン、エチレンなどを製造する方法が種々提案されている。

特開昭61-30688号公報には、固体電解質に印加電圧をかけ酸素を透過させてその酸素とメタンなどの低級炭化水素からその炭素数以上の炭素数を有する炭化水素例えばエタン、エチレンなどを製造する方法が開示されているが、メタンからのC<sub>2</sub>炭化水素への選択率は90%以下に過ぎない。しかもメタン側に酸素ガスが存在している。

特開昭62-61933号公報には、塩基性担体、例えば酸化マグネシウムに担持した酸化鉛触媒の存在下、メタンの分子状酸素による酸化的カップリング反応によって炭素数2以上の炭化水素

を合成する方法が開示されている。しかしながら、C<sub>2</sub>炭化水素の選択率は約85%以下に過ぎないものである。

Chem. Lett., 319~322頁(1985年)には、安定化ジルコニアを応用したメタンの酸化カップリング反応について報告されているが、C<sub>2</sub>炭化水素への選択率は実質上50%程度以下に過ぎないものである。

(発明が解決しようとする課題)

従来、メタンより直接エタン、エチレンなどのC<sub>2</sub>炭化水素を製造する方法が数多く試みられているが、従来の方法ではC<sub>2</sub>炭化水素の選択率が低くまだ満足すべき状態にないのが現状である。しかも酸化剤として高価な純酸素を用いる必要がある。安価な酸化剤である空気を用いると生成ガス中に多量の窒素が混入し、未反応原料のメタンあるいは生成炭化水素との分離に多大のコストを必要とする。

本発明は、空気などの安価な酸化剤を使用しながらメタンよりC<sub>2</sub>炭化水素を、直接、かつ、実

質上100%の極めて高い選択率でしかも窒素ガスおよび酸素ガスを混入させることなく製造する方法およびその装置を提供することを目的とするものである。

(課題を解決するための手段)

本発明は、第1に多孔質体よりなる支持体を介して一方にメタンまたはメタン含有ガスを流通させ、他方に酸素ガスまたは酸素含有ガスを流通させるに際して、該多孔質体を介して両ガスが相互に透過しなくなるまで該多孔質体を、マグネシア担持酸化鉛触媒で被覆した状態で、該両ガスをそれぞれ流通させつつ、酸素側から該触媒を透過してメタン側へ供給される酸化鉛格子酸素アニオンによってメタンの酸化カップリング反応を行なわせることを特徴とするC<sub>2</sub>炭化水素の製造方法を提供するものである。

本発明は、第2にメタンの酸化カップリング反応によりC<sub>2</sub>炭化水素を製造するための装置であって、酸素または酸素含有ガス供給域、メタンまたはメタン含有ガス供給域、多孔質体よりなる支

持体、およびマグネシア担持酸化鉛触媒よりなり、両ガスが相互に透過しなくなるまで該多孔質体が該触媒で被覆されており、該両ガス供給域が該触媒被覆多孔質体を介して分離されていることを特徴とする上記C<sub>2</sub>炭化水素の製造装置を提供するものである。

本発明に用いられる支持体を構成する多孔質体は、例えばアルミナ、シリカ、マグネシアなどの多孔質体であって平均細孔径5~5000nm、好ましくは10~1000nmであり、5nm未満では酸素ガスの触媒膜への到達が不十分で好ましくなく、5000nmを超えると触媒膜の安定支持が困難となり好ましくない。

該多孔質体の膜厚は0.1~50μm、好ましくは1~10μmであり、0.1μm未満では該多孔質体の強度が不十分で好ましくなく、50μmを超えると酸素含有ガスの通過速度が遅く、好ましくない。

本発明に用いられる支持体は、例えば上記多孔質体の管であって、例えばその内側に酸素または酸素含有ガス供給域を設け、その外側にメタンま

たはメタン含有ガスの供給域を設けることができるがその逆でもよい。

本発明に用いられる支持体を構成する多孔質体は、使用されるガスが相互に透過しなくなるまでマグネシア担持酸化鉛触媒で被覆され、両ガス供給域は該触媒被覆多孔質体を介して相互に分離されている。

本発明におけるメタンの酸化カップリング反応は、メタンと酸素との通常の供給モル比は100/1～1/2の範囲にあるが、メタン含有ガスと酸素含有ガスは分離された反応ゾーンへ供給されるため、その供給モル比に制限はない。メタン供給域と酸素供給域との差圧が0～5気圧好ましくは0～1気圧の範囲の条件下600～900℃で、好ましくは700～800℃でおこなわれる。

該モル比が100/1未満ではメタン転化率が低くなるため好ましくなく、1/2を超えると酸素の利用効率が低く、好ましくない。該差圧が5気圧を超えると触媒膜の破壊の恐れがあり好ましくない。該反応温度が600℃未満では反応速度

が低くて好ましくなく、900℃を超えるとメタンの熱的分解が進行し、C：炭化水素生成量活性および選択率が低下するので好ましくない。

本発明のメタンの酸化カップリング反応においては、供給される酸素ガス、すなわち分子状酸素は、前記触媒被覆多孔質体を介してメタンまたはメタン含有ガスと分離されているため直接反応して炭酸ガスなどを生ずることなく、触媒被覆体を格子酸素の形で透過して、透過酸素の形でメタンと接触して反応が行なわれる。

#### (発明の効果)

本発明によれば、メタンより直接C：炭化水素を、実質上100%の選択率で製造することができる方法およびその装置が提供される。

本発明によれば、酸素含有ガスとして空気を用いた場合でも生成系から窒素および酸素を分離する過程を必要とすることなく、メタンより直接C：炭化水素を実質上100%の選択率で製造することができる方法およびその装置が提供される。

#### (実施例)

#### 実施例1

本発明の方法および装置の1例について、第1a～1c図により以下説明する。第1a図は、本発明を説明するための本発明の固定床常圧流通式装置の概略断面図であり、第1b図は第1a図の部分7の拡大図であり、第1c図は第1b図の部分10の想像拡大図である。

支持体1として、長さ約30cm、外径4mm、内径1.5mm、平均細孔径500nmのアルミナ多孔質体(TDK製のダイナセラム(DYNACERAM))の管を用いた。該支持体1のうち反応温度のかかる部分(5cm程度)以外を高温用シール材(東亜合成化学製アロンセラミック)でコーティングした後、反応ガスのもれにくい温度として硝酸マグネシウムの飽和水溶液を塗布し、600℃で空気焼成した。ここで漏れ込みおよび触媒担体の重量のチェックを行ない、漏れがなければ次に、あればもう一度繰り返すという操作を行ない、酸化マグネシウム被覆11を形成した。その後、酸化鉛として均一な膜を生成しやすい20%程度の硝酸鉛水溶

液をその上に塗布し、同様に焼成、チェックおよび繰り返しの操作を行なって酸化鉛被覆12を形成し、触媒を塗布した支持体1を得た。この触媒を塗布した支持体1を外径8mm、内径6mmの石英管2の内部に挿入して本発明の装置とした。この装置において例えばメタン入口4より支持体1の外側、すなわちメタン供給域8にメタンを流通させ、一方酸素入口5より支持体1の内側、すなわち酸素供給域9に酸素ガスを流通させ、加熱炉3で反応温度に加熱下に反応を行ない、生成ガス出口6よりの生成ガスを分析に供した。第1c図において13は支持体1を構成する多孔質体の細孔を示す。

分析はメタン側で行ない、酸素含有ガス側の分析は、物質収支および漏れ込みをモニターするにとどめた。支持体1の内側と外側の圧力差は、反応域の後方に水柱差圧計を設けて測定し、最高20mmHg以内に抑えている。

反応ガスの多孔質体通過、すなわち漏れ込みは、支持体1の内側に酸素含有ガス、外側に不活性ガ

ス(窒素、ヘリウムなど)を流し、外側で窒素および酸素をモニターすることにより調べた。

#### 実施例2

本発明におけるメタンの酸化カップリング反応が格子酸素によるものであることを実証するために以下の実験を行なった。

実施例1の装置を用い、反応温度750℃、メタン側流量100cc/分(メタン含量99%以上)、酸素側流量30cc/分(酸素ガス約20%、残り窒素)の条件下、支持体1の外側にメタンを流しながら支持体1の内側の酸素含有ガスを窒素と切り替える、パルス導入操作を行なった。その結果を第2図に示す。第2図に示されるように、酸素のオン・オフにตอบสนองするC<sub>2</sub>炭化水素の生成が認められ、オフ後20分程度でC<sub>2</sub>炭化水素は全く生成しなくなった。したがって、反応に使用されている酸素は酸素含有ガスから供給され、酸化鉛中の酸素イオンによる反応で使用されていることが実証された。

#### 実施例3

#### 実施例4

実施例1の装置を用い、メタン側の流量を変動させて実験を行なった。得られた結果を第2表に示す。

実施例1の装置を用い、反応温度を変えてメタンの酸化カップリング反応を行なった。得られた結果を第1表に示す。第1表に示されるように生成物はC<sub>2</sub>炭化水素のみで炭酸ガスなどは生成せず、メタンより直接C<sub>2</sub>炭化水素が実質上100%の選択率で得られることを示している。メタン転化率が低いのはメタンの接触時間が約0.2秒と短いためおよび反応における律速過程が酸素の触媒内拡散であるためと考えられ、その結果としてメタン側の触媒表面は還元された金属鉛になっていた。高温ほどメタン転化率およびC<sub>2</sub>炭化水素生成量が増大する傾向が認められる。

第1表

温度 (℃)	C <sub>2</sub> 収率 (%)	C <sub>2</sub> 生成速度 (mmol/g·h)	メタン転化率 (%)
700	0.0105	0.34	0.02
725	0.0192	0.62	0.04
750	0.0315	1.02	0.08
775	0.0537	1.76	0.11
800	0.0816	2.65	0.18

触媒量:0.15g(反応部分)、流量:100cc/min

・モル基準

第2表

流量 (cc/min)	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (mmol/g·h)	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (mmol/g·h)	C <sub>2</sub> 選択率 (%)	メタンのC <sub>2</sub> への転化率 (%)
208	40	2.02	97	0.03
179	35	2.74	98	0.05
139	27	3.74	99	0.08
116	22	5.63	100	0.29
59	11	5.64	99	0.29
42	8	4.29	97	0.64
31	6	2.96	97	0.61

反応温度744℃、酸素側流量18cc/min、酸素23%

・炭素基準

実施例 5

実施例 1 の装置を用い、反応温度を変えて実験を行なった。得られた結果を第 3 表に示す。

第 3 表

温 度 ( $^{\circ}$ C)	$C_2H_4$ C-基収率 (%)	$C_2H_6$ C-基収率 (%)
702	0.06	0.02
722	0.09	0.07
744	0.14	0.14
777	0.26	0.14
803	0.37	0.14

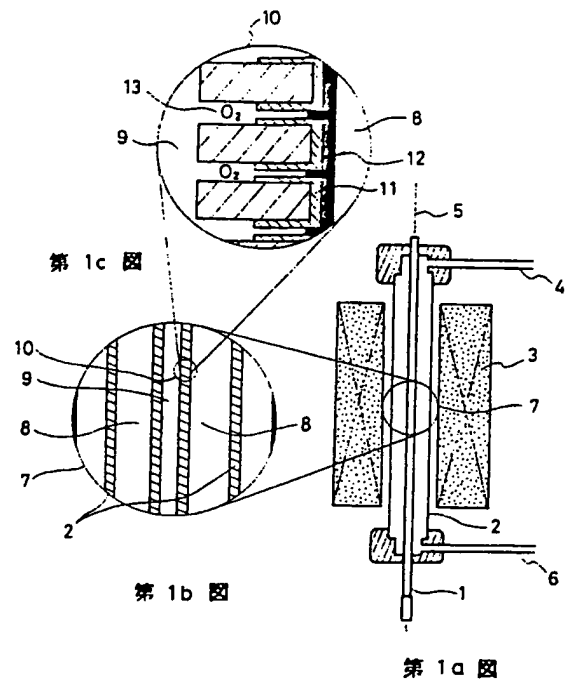
メタン側流量 154cc/min ( $CH_4$  100%)  
酸素側流量 18cc/min ( $O_2$  23%)

実施例 6

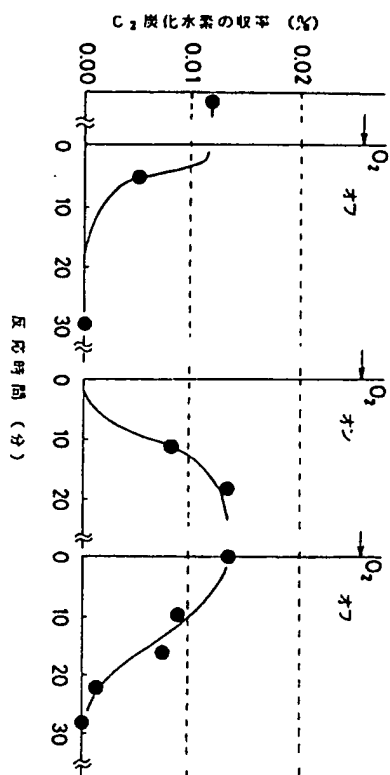
実施例 1 の装置を用い、酸素側の酸素濃度を変動させて実験を行なった。得られた結果を第 3 図に示す。

4. 図面の簡単な説明

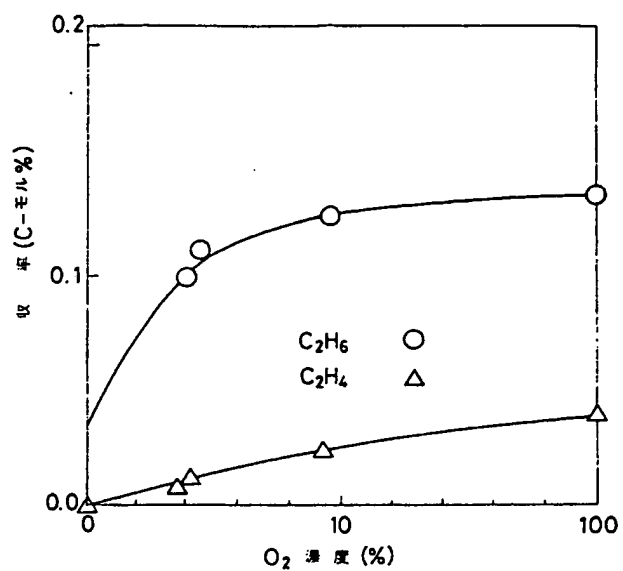
第 1 a 図は本発明を説明するための装置の概略断面図であり、第 1 b 図は第 1 a 図の部分 7 の拡大図であり、第 1 c 図は第 1 b 図の部分 10 の想像拡大図である。第 2 図は酸素ガスの供給をオン・オフした場合の反応時間と  $C_2$  炭化水素の収率 (%) との関係を示すグラフである。第 3 図は酸素濃度と  $C_2$  炭化水素の収率との関係を示すグラフである。



特許出願人 東京瓦斯株式会社



第 2 図



第 3 図